

10/559904

IAP8 Rec'd PCT/PTO 08 DEC 2005

명세서

고온 보존 특성이 향상된 리튬 이온 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 전지의 고온 보존 특성을 향상시키는 양극 첨가제를 포함하는 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이온 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이온 전지는 높은 작동 전압 범위(0~5 V)에서 사용되므로, 리튬 이온 전지의 만충전 후 고온(40 °C)에 장시간 노출될 경우 양극과 음극의 높은 전압 차이에 의하여 자가 방전이 일어나고 비수계 전해액에 대한 양극의 반응성에 의하여 분해 반응이 일어남으로 인하여 전지의 용량 감소와 전지 임피던스의 급격한 증가가 발생하게 된다. 이는 리튬 이온 전지의 큰 문제점이 되고 있다.
- [3] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 음극, 전해액 또는 양극에 소량의 첨가제를 사용하거나, 양극 또는 음극 분말 표면에 무기물 또는 유기물을 코팅하여 전해액에 대한 전극의 반응성을 줄이려는 시도들이 있었다. 또한, 일본 특허 공개 제98-255839호에는 양극 활물질에 알칼리 토류 금속 수산화물을 일부 혼입함으로써 고온 보존 후 전지 용량의 감소를 막는 효과를 얻을 수 있다고 기재되어 있다.
- [4] 그러나, 전지의 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 양극 활물질에 알칼리토류 금속 수산화물 이외의 임의의 금속 수산화물을 혼입하는 것은 기재되어 있지 않다.
- [5] 또한, 금속 수산화물이 전지의 고온 보존 특성을 향상시키는데 있어서 좋은 효과를 나타내는 첨가제일 수 있으나, 금속 수산화물은 부도체이기 때문에 과량으로 첨가하는 경우 전지 용량을 감소시키고 고온 보존 특성을 악화시킬 수 있다. 또한, 금속 수산화물은 리튬 이온을 흡장 방출할 수 없기 때문에, 전지의 양극에 첨가하는 금속 수산화물의 양을 증가시키는 경우 전지의 양극에 포함시킬 수 있는 양극 활물질의 양이 감소하여 전지의 용량이 감소하게 된다. 따라서, 전지 용량의 감소를 최소화하기 위하여 전지의 양극에 첨가하는 금속 수산화물의 양을 최소화하는 것이 필요하다. 이와 관련하여, 전지의 양극에 첨가하는 금속 수산화물의 비표면적과 전지의 고온 보존 특성의 관계, 및 이를 이용하여 소량의 금속 수산화물로 고온 보존 특성을 달성할 수 있는 방법에 대하여는 아직까지 개시된 바 없다.

도면의 간단한 설명

- [6] 도 1은 일반적인 코인 전지의 단면도이다.
- [7] (도면의 주요부분에 대한 부호의 설명)

- [8] 1 양극쪽의 케이스
- [9] 2 양극 집전체
- [10] 3 음극쪽의 케이스
- [11] 4 음극 집전체
- [12] 5 양극
- [13] 6 음극
- [14] 7 분리막
- [15] 8 전해질
- [16] 9 개스켓(packing)
- [17] 도 2는 실시예 10의 삽입용 전극 롤(roll)을 나타낸 모식도이다.
- [18] 1 양극
- [19] 2 분리막
- [20] 3 음극
- [21] 4 분리막
- [22] 도 3은 실시예 10에서 사용한 각형 전지 캔(can)을 나타낸 모식도이다.

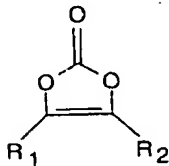
발명의 상세한 설명

- [23] 본 발명자들은 전지의 양극에 양극 첨가제로서 금속 수산화물을 첨가하는 경우 전지의 고온 보존 특성을 향상시킬 수 있는데, 이러한 효과는 금속 수산화물 분말의 비표면적과 관계가 있음을 밝혀내었다. 즉, 전지의 양극에 양극 첨가제로서 비표면적이 큰 금속 수산화물을 첨가하는 경우 비교적 소량의 금속 수산화물에 의해서도 전지의 고온 보존 특성을 향상시킬 수 있으며, 이에 의하여 금속 수산화물 첨가에 의한 전지 용량의 감소를 최소화할 수 있다는 점을 밝혀내었다.
- [24] 따라서, 본 발명은 양극 첨가제로서 비표면적이 큰 금속 수산화물을 포함하는 전지용 양극 및 리튬 이온 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [25] 본 발명은 양극 첨가제로서 비표면적이 큰 금속 수산화물을 포함하는 전지용 양극을 제공한다.
- [26] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 비수 전해액을 포함하는 리튬 이온 전지에 있어서, 상기 양극이 양극 첨가제로서 비표면적이 큰 금속 수산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지를 제공한다.
- [27] 이하에서는 본 발명을 좀더 구체적으로 설명한다.
- [28] 전술한 바와 같이, 본 발명자들은 금속 수산화물을 양극 첨가제로 사용하는 경우 전지의 고온 보존 특성을 향상시킬 수 있으며, 이와 같은 효과는 금속 수산화물 분말의 비표면적이 클수록 우수하게 나타난다는 사실을 밝혀내었다. 이것은 금속 수산화물의 표면이 전해질과 같은 전지내 다른 구성 물질과

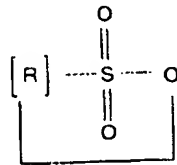
작용함으로써 전지의 저항을 증가시키는 LiF, HF 등과 같은 물질의 생성을 방지하기 때문인 것으로 생각된다. 이 작용 원리에 의하면, 본 발명의 효과는 상기 양극 첨가제인 금속 수산화물의 표면적에 비례하게 된다. 이와 같은 효과는 후술하는 실시예 및 비교예에 의해서도 뒷받침된다.

- [29] 따라서, 본 발명에서는 비표면적이 큰 금속 수산화물을 양극 첨가제로 사용함으로써 비교적 적은 양의 금속 수산화물을 첨가하더라도 우수한 고온 보존 특성, 즉 전지 용량 감소 최소화 및 임피던스 증가 방지를 달성할 수 있고, 이에 의하여 금속 수산화물의 첨가량 증가에 따른 전지 용량의 감소 문제를 최소화할 수 있다.
- [30] 본 발명에 있어서, 상기 금속 수산화물은 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 바람직하고, $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 더욱 바람직하며, $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 전술한 바와 같이, 본 발명에 있어서 양극 첨가제로서 사용하는 금속 수산화물은 비표면적이 크면 클수록 우수한 효과를 나타낼 수 있다. 한편, 상기 금속 수산화물은 비표면적이 클수록 바람직하지만, 제조되는 전지의 조건, 금속 수산화물의 제조 기법 등의 당 기술 분야의 기술 수준에 따라 제한될 수 있다. 본 발명에서는 양극 제조시 양극 슬러리를 전극 집전체 상에 코팅하는 조건을 고려하여 상기 금속 수산화물의 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하다.
- [31] 본 발명에서 사용할 수 있는 상기 금속 수산화물의 예로는 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, LiOH , NaOH 등이 있으며, 이것은 0 중량% 초과 10 중량% 이하의 양으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 금속 수산화물은 전지용 양극에 아주 소량이라도 첨가되면 전지의 고온 보존 특성을 향상시킬 수 있으나, 양극에 10 중량% 이상으로 첨가되는 경우 금속 수산화물의 부도체 성질에 의하여 저항이 커져 전지 용량이 작아지고 고온 보존 특성이 악화되는 문제가 있다. 또한, 양극에 10 중량% 이상으로 첨가되는 경우 리튬 이온을 흡착 방출할 수 있는 양극 활물질의 함량이 상대적으로 감소하여 전지의 용량이 감소하게 된다. 이와 같은 사실은 후술하는 실시예의 결과에도 나타나 있다(실시예 1 내지 5 및 비교예 1).
- [32] 본 발명의 양극은 양극 활물질 및 상기 비표면적이 큰 금속 수산화물을 비롯한 양극 재료들을 용매에 넣고 혼합하여 양극 슬러리를 제조한 후, 이것을 양극 집전체에 도포하고 용매를 건조시킴으로써 제조할 수 있다.
- [33] 본 발명에 있어서, 양극 활물질로는 리튬을 함유한 전이금속 화합물을 사용할 수 있으며, 비제한적인 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , LiCoPO_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (여기에서, $\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Zr}$, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.2$), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$) 및 $\text{LiM}_x\text{M}'_y\text{Mn}_{(2-x-y)}\text{O}_4$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$) 등이 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 함께 사용할 수 있다.

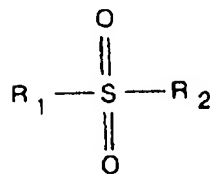
- [34] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 양극을 포함하는 리튬 이온 전지를 제공한다. 본 발명의 리튬 이온 전지는 양극에 양극 첨가제로서 비표면적이 큰 금속 수산화물을 첨가하는 것을 제외하고는 당 기술분야에 알려져 있는 재료 및 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 예컨대, 본 발명의 리튬 이온 전지는 통상적인 방법으로 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 적층하여 제조한 전극체를 전지 케이스에 넣고, 여기에 비수전해액을 주입하여 제조할 수 있다.
- [35] 본 발명에 있어서, 음극으로는 리튬 이온을 흡장 방출할 수 있는 탄소, 리튬 금속 또는 합금을 사용할 수 있으며, 리튬 이온을 흡장 방출할 수 있고 리튬에 대한 전위가 2V 미만인 금속 산화물도 사용할 수 있다. 상기 리튬에 대한 전위가 2V 미만인 금속 산화물의 예로는 TiO_2 , SnO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등이 있다.
- [36] 본 발명에서 사용할 수 있는 전해액의 비제한적인 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)와 같은 환형 카보네이트 또는 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 메틸 프로필 카보네이트(MPC)와 같은 선형의 카보네이트 등이 있다.
- [37] 상기 전해액에는 리튬 이온 전지의 고온 보전 특성을 더욱 향상시키기 위하여, 하기 화학식 1, 화학식 2, 화학식 3 및 화학식 4로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 첨가제를 첨가할 수 있다.
- [38] [화학식 1]



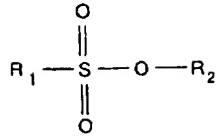
- [39] [화학식 2]



- [40] [화학식 3]



[41] [화학식 4]



- [42] 상기 화학식 1, 3 및 4에 있어서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소, $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 알케닐기, $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 알킬기, 할로젠, 및 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 알킬기 또는 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 페닐기 및 페녹시기로 구성된 군에서 선택된다.
- [43] 상기 화학식 2 에 있어서, R 은 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 알케닐기 또는 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 알킬기이다.
- [44] 화학식 1을 나타내는 화합물의 비제한적인 예로는 VC(비닐렌 카르보네이트) 및 메틸 에스테르 등이 있다.
- [45] 화학식 2 내지 4를 나타내는 화합물의 비제한적인 예로는 프로판 술포(PS), 프로펜 술포, 디메틸 술포, 디페닐 술포, 디비닐 술포, 메탄 술포산 등이 있다.
- [46] 상기 전해액에는 그 외에도 당 기술분야에 알려져 있는 통상의 첨가제를 첨가할 수 있다.
- [47] 상기 본 발명의 리튬 이온 전지의 외형은 원통형, 각형, 파우치형(pouch) 또는 코인형일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [48] 이하 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 자세히 설명할 것이나, 본 발명이 이로써 한정되는 것은 아니다.
- [49] 실시예
- [50] 실시예 1
- [51] 통상적인 방법으로 코인 타입 전지를 제조하였다. 양극 활물질로 LiCoO_2 94.9중량%, 평균입도 $0.8 \mu\text{m}$ 이고 비표면적이 약 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 Al(OH)_3 0.1중량%, Super-P(도전제) 2.5중량%, 및 PVDF(결합제) 2.5중량%를 용제인 NMP에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조한 후 Al집전체 위에 코팅하여 양극을 제조하였다. 또한, 음극으로는 리튬 포일을 사용하였으며, 전해액으로는 1M LiPF_6 의 EC/EMC계 용액을 사용하였고, 전해액에 VC(비닐렌 카보네이트) 2중량%와 PS(프로판 술포) 3중량%를 첨가하여 코인 타입 전지를 제조하였다.
- [52] 실시예 2
- [53] 양극활물질 LiCoO_2 를 94중량%로 하고, Al(OH)_3 를 1 중량%로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조하였다.
- [54] 실시예 3
- [55] 양극활물질 LiCoO_2 를 93중량%로 하고, Al(OH)_3 를 2 중량%로 한 것을

제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조하였다.

[56] 실시예 4

[57] 양극활물질 LiCoO_2 를 90중량%로 하고, Al(OH)_3 를 5 중량%로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조하였다.

[58] 실시예 5

[59] 양극활물질 LiCoO_2 를 85중량%로 하고, Al(OH)_3 를 10 중량%로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조하였다.

[60] 실시예 6

[61] 평균입도 $1.2\ \mu\text{m}$ 이고 비표면적이 약 $7\ \text{m}^2/\text{g}$ 인 Al(OH)_3 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조하였다.

[62] 실시예 7

[63] 평균입도 $1.2\ \mu\text{m}$ 이고 비표면적이 약 $7\ \text{m}^2/\text{g}$ 인 Al(OH)_3 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조하였다.

[64] 실시예 8

[65] 평균입도 $8\ \mu\text{m}$ 이고 비표면적이 약 $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 인 Al(OH)_3 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조하였다.

[66] 실시예 9

[67] 평균입도 $8\ \mu\text{m}$ 이고 비표면적이 약 $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 인 Al(OH)_3 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조하였다.

[68] 실시예 10

[69] 도 2과 같이 양극, 다공성 분리막 그리고 음극을 감아서 롤(roll)을 만든 후, 도 3과 같은 각형 캔(can)에 삽입한 전지를 사용하였다. 구체적으로 설명하면 다음과 같다. 양극 활물질로 LiCoO_2 92.5중량%, 평균입도 $8\ \mu\text{m}$ 이고 비표면적이 약 $2.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 인 Al(OH)_3 2.5중량%, Super-P(도전제) 2.5중량%, 및 PVDF(결합제) 2.5중량%를 용제인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조한 후 Al 집전체 위에 코팅하여 양극을 제조하였다. 또한, 음극 활물질로는 인조흑연을 사용하였고, 인조흑연 95.3중량%, Super-P(도전제) 0.7중량%, 및 PVDF(결합제) 4중량%를 용제인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물

슬러리를 제조한 후 Cu 집전체 위에 코팅하여 음극을 제조하였다. 전해액으로는 1M LiPF₆에 EC/EMC계 용액을 사용하였고, 전해액에 VC(비닐 카보네이트) 2중량%와 PS(프로판 술폰) 3중량%를 첨가하였다.

[70] 실시예 11

[71] 평균입도 0.8 μm 이고 비표면적이 약 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 대신에, 평균입도 1.0 μm 이고 비표면적이 약 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조한다.

[72] 실시예 12

[73] 평균입도 1.5 μm 이고 비표면적이 약 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조한다.

[74] 실시예 13

[75] 평균입도 9 μm 이고 비표면적이 약 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조한다.

[76] 비교예 1

[77] 양극활물질 LiCoO_2 를 95 중량%로 하고, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코인 타입 전지를 제조하였다.

[78] 비교예 2

[79] 양극활물질 LiCoO_2 를 95 중량%로 하고, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 10과 동일한 방법으로 실시하여 전지를 제조하였다.

[80] (고온 보존 실험)

[81] 실시예 1 내지 9 및 비교예 1에서 제조한 전지에 대하여 1 C의 충전 전류로 4.2 V까지 충전을 실시하고, 1 C 방전을 3 V까지 실시하여 초기 방전 용량(A)을 확인하였고, 이 셀을 다시 위와 동일한 방법으로 4.2 V까지 충전한 후, 80°C에 12 시간 보존하였다. 보존 후 1 C 방전하여 잔존 용량(B)을 측정하였다. 잔존용량 측정 후 충방전을 3회 실시하여 회복 용량(C)을 확인하였다. 초기용량(A) 대비 잔존용량(B) 및 회복용량(C)의 %를 측정하여 각각 잔존용량률(= B/A) 및 회복용량률(= C/A)이라 하고, 이를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[82] [표 1]

	금속 수산화물 종류	금속 수산화물 비표면적	금속 수산화물 첨가량	잔존용량률 (%)	회복용량률 (%)
실시예 2	Al(OH) ₃	11 m ² /g	1 중량%	92.3	97.1
실시예 3	Al(OH) ₃	11 m ² /g	2 중량%	93.7	98.1
실시예 6	Al(OH) ₃	7 m ² /g	1 중량%	90.3	93.5
실시예 7	Al(OH) ₃	7 m ² /g	2 중량%	92.0	95.2
실시예 8	Al(OH) ₃	2.5 m ² /g	1 중량%	89.6	93.2
실시예 9	Al(OH) ₃	2.5 m ² /g	2 중량%	91.7	95.5
실시예 11	Mg(OH) ₂	12 m ² /g	1 중량%	91.1	95.4
실시예 12	Mg(OH) ₂	6 m ² /g	1 중량%	91.0	94.1
실시예 13	Mg(OH) ₂	1.5 m ² /g	1 중량%	89.5	93.6
비교예 1	-	-	-	88.4	92.2

[83] 표 1에 나타낸 바와 같이, Al(OH)₃가 함유되어 있는 경우(실시예 2, 3, 6, 7, 8 및 9)에는 그렇지 않은 경우(비교예 1)보다 전반적으로 잔존 및 회복용량률이 향상되었다. 또한, Al(OH)₃를 1 중량% 첨가한 경우(실시예 2, 6 및 8)보다 Al(OH)₃를 2 중량% 첨가한 경우(실시예 3, 7 및 9)에 잔존 및 회복용량률이 더 커졌다.

[84] 같은 첨가량에서 비교해 보면(실시예 2, 6 및 8과, 실시예 3, 7 및 9), 비표면적이 큰 Al(OH)₃를 사용할수록 잔존용량과 회복용량면에서 훨씬 더 큰 효과가 나타났다. 이는 Al(OH)₃의 작용이 분말 표면에서의 작용이라는 것을 나타낸다. 실제로 비표면적이 가장 작은 Al(OH)₃를 사용한 실시예 8의 경우 잔존 및 회복용량률이 Al(OH)₃를 사용하지 않은 비교예 1의 경우와 큰 차이를 보이지 않는 것으로도 알 수 있다.

[85] 양극 첨가제로서 Al(OH)₃ 대신 Mg(OH)₂를 사용한 경우에도(실시예 11 내지 13) 마찬가지로, 양극 첨가제를 넣지 않은 비교예 1보다 우수한 효과를 나타내었다. 또한, Mg(OH)₂를 사용한 실시예들 간에서는 비표면적이 큰 것을 사용한 것일수록 우수한 효과를 나타내었다.

[86] 따라서, 리튬 충방전 능력이 없는 금속 수산화물의 첨가하여 전지의 용량 감소를 최소화하면서 고온 보존 특성에서 최대의 효과를 얻기 위해서는 비표면적이 큰 분말을 사용하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

[87] [표 2]

	금속 수산화물	금속 수산화물 비표면적	금속 수산화물 첨가량	잔존용량률 (%)	회복용량률 (%)
실시예 1	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$11 \text{ m}^2/\text{g}$	0.1 중량%	91.7	94.6
실시예 2	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$11 \text{ m}^2/\text{g}$	1 중량%	92.3	97.1
실시예 3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$11 \text{ m}^2/\text{g}$	2 중량%	93.7	98.1
실시예 4	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$11 \text{ m}^2/\text{g}$	5 중량%	93.2	96.2
실시예 5	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$11 \text{ m}^2/\text{g}$	10 중량%	88.0	91.4
비교예 1	-	-	-	88.4	92.2

[88] 상기 표 2는 표면적이 약 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 첨가량에 따른 잔존용량률 및 회복용량률의 비교 결과를 나타낸다. 상기 표 2에 나타나 있는 바와 같이, 전지의 양극에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 0.1 중량%를 첨가한 경우(실시예 1)는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 첨가하지 않는 경우(비교예 1)보다 증가된 효과를 나타내고, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 5 중량%를 첨가한 경우(실시예 4)도 여전히 비교예 1보다 좋은 결과를 나타내지만, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 10 중량%를 첨가한 경우(실시예 5)는 비교예 1보다 감소된 효과를 나타내었다. 따라서, 본 발명에 있어서 양극 첨가제로서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 첨가량은 0.1 중량% 이상 10 중량% 미만의 범위인 것이 바람직하다.

[89] 실시예 10 및 비교예 2에서 제조한 전지에 대하여 고온 보존 특성을 평가하기 위하여, 각형 전지를 사용하여 전술한 것과 유사한 고온 보존 실험을 행하였다. 1C의 충전 전류로 4.2V까지 충전을 실시하고, 1C 방전을 3V까지 실시하여 초기 방전 용량(A)을 확인하였다. 그리고, 이 셀을 다시 위와 동일한 방법으로 4.2V까지 충전 후 AC 임피던스를 측정하였다(고온 보존 전의 AC 임피던스). AC 임피던스는 전지의 성능을 가늠해 볼 수 있는 척도이다. 고온 보존 전의 AC 임피던스 측정값은 실시예 10, 비교예 2에서 거의 비슷하였고, 약 60 mohm 정도를 나타내었다.

[90] 이어서, 80 °C 에 10일간 보존한 후 전지의 AC 임피던스를 측정하고 1C 방전하여 잔존 용량(B)을 측정하였다. 잔존용량 측정 후 충방전을 3회 실시하여 회복 용량(C)를 확인하였다. 초기용량(A) 대비 잔존용량(B)과 회복용량(C)의 %를 측정하여 잔존 용량률(= B/A)과 회복 용량률(= C/A)을 계산하여 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 고온 보존 후 AC 임피던스를 비교하였다.

[91] [표 3]

	금속 수산화물	금속 수산화물 비표면적	금속 수산화물 첨가량	잔존 용량률 (%)	회복 용량률 (%)	고온 보존 후 AC 임피던스 (mohm)
실시예 10	Al(OH) ₃	2.5 m ² /g	2.5 중량%	74	79	120
비교예 2	-	-	-	69	73	390

- [92] 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, Al(OH)₃가 양극에 함유되어 있을 경우(실시예 10) 고온 보존 후 AC 임피던스의 증가를 막을 수 있으며, 잔존 및 회복 용량도 Al(OH)₃를 사용하지 않은 비교예 2의 경우보다 향상되었다.

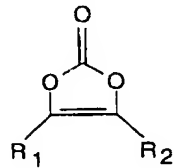
산업상이용가능성

- [93] 본 발명에서는 전지의 양극에 양극 첨가제로서 비표면적이 큰 금속 산화물을 첨가함으로써, 종래 기술에서보다 소량의 금속 수산화물을 이용하여 전지의 고온 보존 특성을 향상시킬 수 있고, 이에 의하여 금속 수산화물의 첨가량 증가에 따른 전지 용량 감소를 최소화할 수 있다.

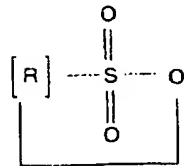
청구의 범위

- [1] 양극 첨가제로서 비표면적이 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 금속 수산화물을 포함하는 전지용 양극.
- [2] 제1항에 있어서, 상기 금속 수산화물의 비표면적은 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것을 특징으로 하는 전지용 양극.
- [3] 제1항에 있어서, 상기 금속 수산화물은 전지용 양극 내에 0중량% 초과 10 중량% 미만의 양으로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 전지용 양극.
- [4] 제1항에 있어서, 상기 금속 수산화물은 $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, LiOH , NaOH 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전지용 양극.
- [5] 양극, 음극 및 비수 전해액을 포함하는 리튬 이온 전지에 있어서, 상기 양극은 제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항의 전지용 양극인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지.
- [6] 제5항에 있어서, 상기 전해액은 하기 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지:

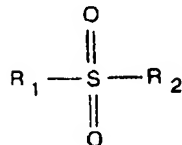
[화학식 1]



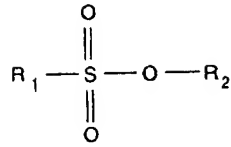
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 1, 3 및 4에 있어서, R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소, $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 알케닐기, $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 알킬기, 할로젠, 또는 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 알킬기 또는 할로젠으로 치환되거나 치환되지 않은 페닐기 또는 페녹시기로 구성된 군에서 선택되고,

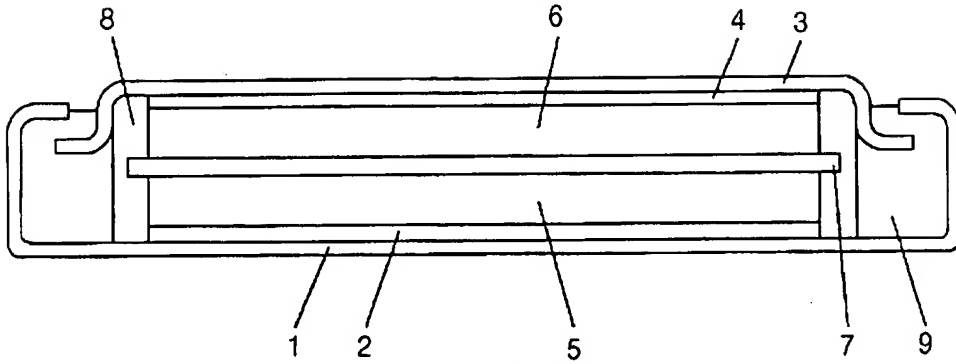
상기 화학식 2에 있어서, R 은 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 알케닐기 또는 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 알킬기이다.

- [7] 제6항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 VC(비닐렌 카르보네이트) 및 메틸 에스테르로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 화학식 2 내지 4의 화합물은 프로판 술통(PS), 프로펜 술통, 디메틸 술폰, 디페닐 술폰, 디비닐 술폰 및 메탄 술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지.

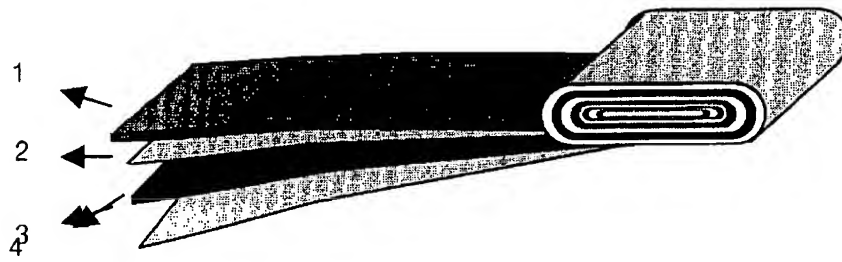
요약서

본 발명은 양극 첨가제로서 비표면적이 큰 금속 수산화물을 포함하는 전지용 양극을 제공한다. 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 비수 전해액을 포함하는 리튬 이온 전지에 있어서, 상기 양극이 양극 첨가제로서 비표면적이 큰 금속 수산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지를 제공한다. 본 발명에서는 비표면적이 큰 금속 수산화물을 양극 첨가제로 이용함으로써, 리튬 이온 전지에서 소량의 금속 수산화물로도 우수한 고온 보존 특성을 달성할 수 있다.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

